

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ДИФЕНИЛАКРИЛАМИДА С 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛОМ

В.М. Сутягин, А.А. Ляпков, О.В. Ротарь

Томский политехнический университет

E-mail: alex@chtd.tpu.ru

Изучена радикальная и катионная сополимеризация N-дифенилакриламида с 9-винилкарбазолом, определены константы сополимеризации сомономеров и измерены фоточувствительные характеристики сополимеров. Активности мономеров в радикальной и катионной сополимеризации противоположны: в радикальной активнее N-дифенилакриламид, а в катионной – 9-винилкарбазол, что хорошо объясняется электронным строением мономеров.

Полимеры, получаемые на основе мономеров азотзамещенных акриламидов обладают рядом ценных физических и химических свойств. К указанным полимерам относится поли-N-дифенилакриламид (ПДФА), получаемый полимеризацией N-дифенилакриламида (ДФА). ПДФА обладает фоточувствительностью [1]. В литературе немного сведений о гомо(со)полимеризации ДФА. Так, О.М. Шепель [2] исследовал радикальную полимеризацию ДФА с динитрилом азо-*bis*-изомасляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора и сополимеризацию его со стиролом. Впервые им определены константы скорости полимеризации, энергия активации и энтальпия радикальной полимеризации ДФА. При полимеризации ДФА в растворе проявляется эффект автоускорения.

Данная работа посвящена радикальной и катионной сополимеризации ДФА с 9-винилкарбазолом (ВК) в толуоле, сведения о которой в литературе отсутствуют. Мономер ДФА получали по методике [1], а ВК по [3]. Толуол марки "чда" ГОСТ 5789–78 кипятили, перегоняли и хранили над натрием. Перед каждым опытом толуол перегоняли над алюмогидридом лития, собирая фракцию с $T_{\text{кип}}$ 110,2...110,6 °С. Инициатор радикальной сополимеризации – ДАК, очищали двукратной перекристаллизацией из этанола. Инициатор катионной сополимеризации – диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ) производства Томского нефтехимического завода, растворяли в сухом растворителе и определяли концентрацию полученного раствора комплексонометрическим титрованием с дитизоном [4]. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Все работы с ДЭАХ проводили в боксе с инертной атмосферой. Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах в толуоле, радикальную при 80 °С, а катионную – при 20 °С, в инертной атмосфере, при общей концентрации мономеров в смеси 0,26 моль/л. Состав сополимеров определяли, измеряя интенсивность поглощения карбазолильных звеньев при $\lambda=344$ нм в хлороформе ($E=3223$ л/(моль·м), ошибка $\pm 2\%$ [5]).

Полученные сополимеры хорошо растворяются в толуоле, хлороформе, дихлорэтане, но не растворяются в спиртах, гексане, воде. Для доказательства образования сополимеров ДФА с ВК использовали метод турбидиметрического титрования их растворов [6] и ИК-спектроскопию.

На рис. 1 показана диаграмма составов сополимеров ДФА с ВК.

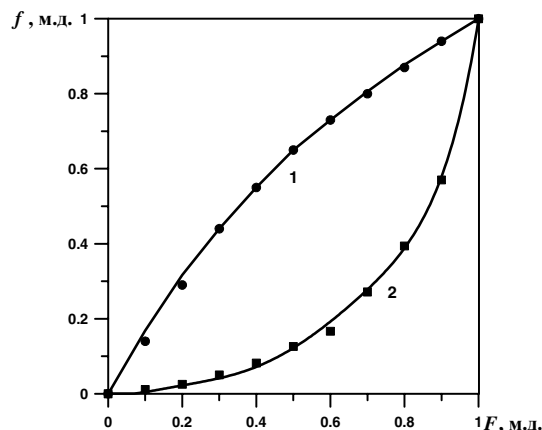


Рис. 1. Диаграмма составов сополимеров ДФА с ВК, полученных: 1) радикальной и 2) катионной сополимеризацией

Для оценки относительной активности мономеров в сополимеризации нами были рассчитаны константы сополимеризации r_1 (ДФА) и r_2 (ВК). Так, для их определения использованы графические методы: Келена и Тюдеша, Файнемана и Росса и других [7]. В качестве примера определения r_1 и r_2 на рис. 2 представлена зависимость η от ξ (параметры уравнения Келена и Тюдеша) для системы ДФА–ВК.

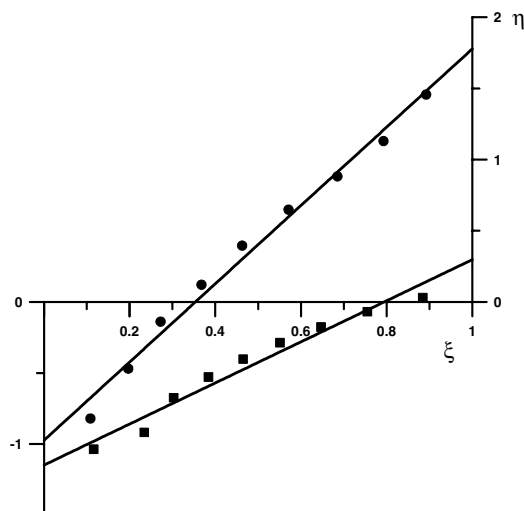


Рис. 2. Зависимость параметров уравнения Келена и Тюдеша для сополимеров ДФА с ВК, полученных: 1) радикальной и 2) катионной сополимеризацией

Из рис. 2 следует, что сополимеризация подчиняется двухпараметрической неосложненной модели, так как зависимость η от ξ имеет линейный характер с коэффициентом корреляции, близким к единице. В табл. 1 приведены константы сополимеризации для системы ДФА–ВК, рассчитанные разными методами [7].

Из табл. 1 видно, что r_1 и r_2 для радикальной и катионной сополимеризации соответственно, рассчитанные разными методами, близки по значениям.

Таблица 1. Константы сополимеризации r_1 (ДФА) и r_2 (ВК)

Метод расчета	Константы сополимеризации		Коэффициенты корреляции	Дисперсия
	r_1	r_2		
Радикальная сополимеризация				
Келена и Тюдеши	1,8±0,1	0,60±0,09	0,994	8,3·10 ⁻²
Файнемана и Росса, левый	1,73±0,05	0,58±0,09	0,999	9,6·10 ⁻²
Файнемана и Росса, правый	2,0±0,3	0,70±0,06	0,995	2,8·10 ⁻¹
Езрелиева, Брохиной и Роскина	1,8±0,1	0,63±0,08	0,999	1,6·10 ⁻¹
Катионная сополимеризация				
Келена и Тюдеши	0,3±0,1	9,1±0,7	0,983	5,4·10 ⁻¹
Файнемана и Росса, левый	0,4±0,2	9,7±0,5	0,998	1,7·10 ⁻¹
Файнемана и Росса, правый	0,19±0,05	8±1	0,947	1,2
Езрелиева, Брохиной и Роскина	0,3±0,1	9,2±0,8	0,989	4,6·10 ⁻¹

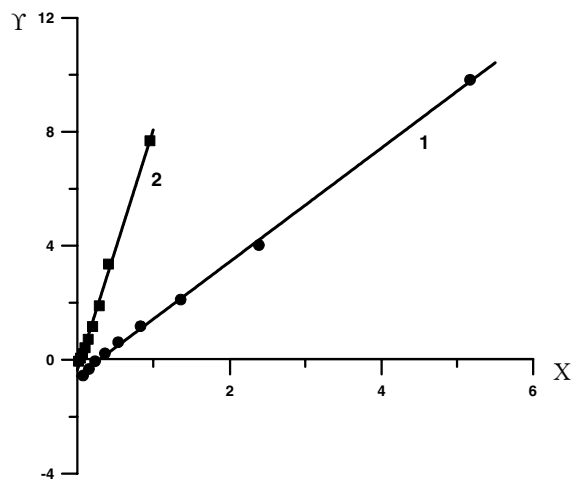


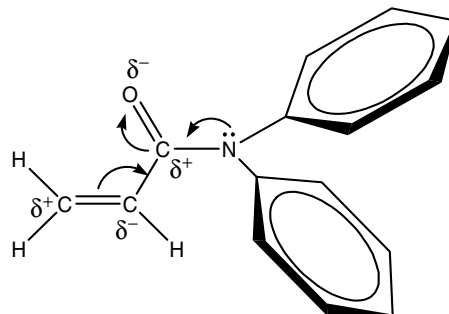
Рис. 3. Зависимость $Y = \frac{F}{1-F} \cdot \left(g - \frac{1-f}{f} \right)$ от $X = \frac{F^2 \cdot (1-f)}{f \cdot (1-F)^2}$ для: 1) радикальной и 2) катионной сополимеризации ДФА и ВК

Дополнительным доказательством неосложненного характера изучаемой сополимеризации ДФА с ВК может служить зависимость

$$Y = \frac{F}{1-F} \cdot \left(g - \frac{1-f}{f} \right) \quad \text{от} \quad X = \frac{F^2 \cdot (1-f)}{f \cdot (1-F)^2} \quad [8] \text{ пред-}$$

ставленная на рис. 3 (где g – отношение молекулярных масс мономеров, а f и F – составы сополимеров и мономеров в исходной смеси соответственно). Из рис. 3 видно, что хорошо соблюдается линейная зависимость указанных величин с высокими коэффициентами корреляции, также близкими к единице (0,999 для радикальной и 0,997 для катионной сополимеризации соответственно).

Возвращаясь к значениям констант сополимеризации (табл. 1) следует заметить, что для радикальной полимеризации $r_1 > 1$, а $r_2 < 1$. Это свидетельствует о том, что ДФА в радикальной сополимеризации является более активным мономером, чем ВК. Повышенная относительная активность ДФА в указанной реакции обусловлена его строением



Поскольку ДФА имеет электроноакцепторный заместитель у винильной группы, его активность в катионной сополимеризации крайне низка ($r_1 < 1$). К тому же, как показано ранее [9], ВК, образуя под действием электрофильных частиц достаточно стабильный карбокатион, чрезвычайно активен именно в катионной полимеризации ($r_2 > 1$).

Химические сдвиги ^1H в ЯМР спектрах винильных соединений имеют большое значение для понимания влияния структуры мономеров на их параметры в радикальной полимеризации [10, 11]. Химические сдвиги ^1H в ЯМР спектрах ДФА и ВК приведены в работах [12] и [13]. Так, сигнал винильного протона в ВК лежит в сравнительно высоких полях. Сравнение химического сдвига *транс*-протона ДФА ($^1\text{H}_a$) с химическим сдвигом *транс*-протона ВК показывает следующий ряд уменьшения степени экранирования: 4,94 м.д. (ВК), 5,44 м.д. (ДФА).

В работе [12] показано, что чем больше экранирован протон $^1\text{H}_a$ в ЯМР спектрах олефинов, тем выше реакционная способность мономера и тем меньше, следовательно, реакционная способность его радикала.

О повышенной реакционной способности в радикальной сополимеризации ДФА по сравнению с ВК свидетельствуют величины энергии активации полимеризации (86 кДж/моль, [2]) и энтальпии полимеризации (70 кДж/моль [2]). Для ВК эти параметры реакционной способности соответственно равны 92 и 63,8 кДж/моль [3].

Согласно теории радикальной полимеризации [10], чем более реакционно-способным является мономер, тем выше величина энергии активации. Это вызвано тем, что введение, например карбазолильного заместителя в молекулу этилена, вызывающего эффект сопряжения, в большей степени снижает активность радикала, чем повышает реакционную способность его мономера.

В работе [12] установлена связь величин $\lg \frac{1}{r_1}$ и $^1H_\alpha$ в ЯМР спектрах п замещенных стиролов в их радикальной сополимеризации со стиролом. В развитие подхода к оценке параметров реакционной способности винильных соединений в гомо(со)полимеризации по химическим сдвигам, нами проведен поиск корреляции между химическими сдвигами ряда мономеров ($^1H_\alpha$) и величинами $\lg \frac{1}{r_1}$, полученными при радикальной сополимеризации этих мономеров с ВК. Константы сополимеризации сомономеров приведены в [13].

На рис. 4 представлена зависимость $\lg \frac{1}{r_1}$ от $^1H_\alpha$. Уравнение регрессии имеет вид $\lg \frac{1}{r_1} = 0,97 \cdot ^1H_\alpha - 4,78$, с коэффициентом корреляции 0,87.

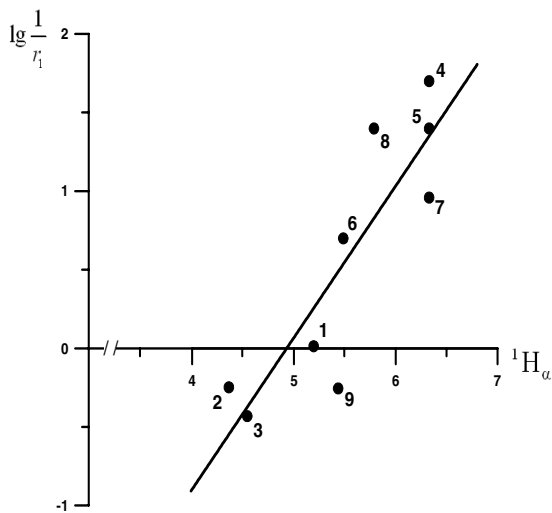


Рис. 4. Связь $\lg \frac{1}{r_1}$ с химическими сдвигами $^1H_\alpha$ алкенов: 1) 2-метил-5-винилпиридин; 2) винилпирролидон; 3) винилацетат; 4) бутилметакрилат; 5) этилметакрилат; 6) метилметакрилат; 7) метилакрилат; 8) акрилонитрил; 9) ДФА

Видно, что разброс значений $\lg \frac{1}{r_1}$ относительно прямой довольно значительный, о чем свидетельствует невысокое значение коэффициента корреляции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- А.с. 1051063 СССР. МКИ С07С 103/56. N-акрилоилдифениламин как продукт для синтеза фоточувствительных материалов / Е.Е. Сироткина, Р.М. Коган, Г.Ф. Галкина; заявл. 25.12.81, опубл. в Б.И. 1983. – № 40. – С. 91.
- Шепель О.М. Радикальная полимеризация N-дифенилакриламида. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа: ИХ БНЦ УО АН СССР, 1988. – 18 с.
- Сутягин В.М., Лопатинский В.П. Полимеры на основе карбазола. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 448 с.

лянии. Наблюдается снижение r_1 при уменьшении степени экранирования протонов $^1H_\alpha$ в ЯМР спектрах алкенов.

Стимулом для изучения сополимеризации ДФА с ВК послужила также возможность получения полимерных материалов, обладающих фоточувствительными свойствами, которые измеряли по методике [14]. В табл. 2 приведены значения потенциалов зарядки пленок сополимеров и время полуспада заряда ($\tau_{1/2}$) на свету в сравнении с таковой для поли-9-винилкарбазола.

Все сополимеры были сенсibilизированы 2,4,7-тринитро-9-флуореноном (ТНФ) и имели время полуспада потенциала зарядки в темноте более 180 с. Из данных таблицы следует, что введение звеньев ДФА в структуру сополимеров существенно снижает фоточувствительные свойства последних, вероятно в следствие нарушения эффекта сопряжения карбазолильных звеньев.

Таблица 2. Фоточувствительные свойства сополимеров ДФА с ВК

Исходное соотношение ДФА и ВК	Потенциал зарядки, В	Время полуспада потенциала зарядки на свету $\tau_{1/2}$, с
Радикальная сополимеризация		
1 : 9	200...600	20
3 : 7	200...590	44
5 : 5	200...600	28
Катионная сополимеризация		
3 : 7	200...500	3,2
5 : 5	200...500	8,5
Поли-9-винилкарбазол		
–	300...500	1,7

Проведенные исследования позволяют заключить, что относительные активности ДФА и ВК в радикальной и катионной сополимеризации противоположны: в радикальной сополимеризации наибольшую активность проявляет ДФА, а в катионной – ВК, что обусловлено действием эффектов сопряжения и стерического экранирования на реакционную способность радикалов и карбокатионов ДФА и ВК.

Найденная корреляционная зависимость констант сополимеризации ВК от химических сдвигов $^1H_\alpha$ в ЯМР спектрах алкенов позволяет определять значение $\frac{1}{r_1}$ ВК в тех случаях, когда сополимеризация ВК с другими мономерами не изучена. Наблюдается снижение r_1 при уменьшении степени экранирования протонов $^1H_\alpha$ в ЯМР спектрах алкенов.

- Шварценбах Т., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 323 с.
- Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Ротарь О.В. и др. К вопросу о механизме сополимеризации 9-винилкарбазола // Высокомолекулярные соединения. – 1981. – Т. 23Б. – № 1. – С. 16–19.
- Шатенштейн А.К. Практическое руководство по определению молекулярных масс и молекулярно-вещного распределения полимеров. – М.-Л.: Химия, 1984. – 188 с.
- Сутягин В.М., Ляпков А.А. Определение относительных констант совместной полимеризации винильных мономеров. – Томск: Изд-во ТПУ, 1995. – 100 с.

8. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. — Л.: Химия, 1988. — 248 с.
9. Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Ляпков А.А., Сычев О.Ф. Реакционная способность винилкарбазола в катионной сополимеризации // Высокомолекулярные соединения. — 1989. — Т. 31А. — № 7. — С. 555–558.
10. Багдасарян Х.С. Теория радикальной полимеризации. — Л.: Наука, 1966. — 300 с.
11. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Эмпирический подход к оценке параметров реакционной способности винильных мономеров в радикальной гомо(со)полимеризации // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2002. — Т. 45. — Вып. 3. — С. 113–123.
12. Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Филимонов В.Д. Связь между химическими сдвигами в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C виниловых мономеров с некоторыми параметрами реакционной способности в радикальной полимеризации и сополимеризации // Высокомолекулярные соединения. — 1982. — Т. 24А. — № 9. — С. 1968–1982.
13. Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е. Химия мономеров на основе карбазола. — Новосибирск: Наука, 1995. — 534 с.
14. Гренишин С.Г. Электрофотографический процесс. — М.: Наука, 1970. — 375 с.

УДК 541.182:662.33

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ СОСТАВА И СВОЙСТВ ТОРФЯНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Н.В. Чухарева, Л.В. Шишмина

Томский политехнический университет
E-mail: Natasha@tpu.ru

Изучены изменения состава и свойств гуминовых кислот вследствие предварительной термообработки торфа до 250 °С: элементный и функциональный состав, концентрация парамагнитных центров, термическая устойчивость, содержание гидролизуемых веществ. Получены кинетические закономерности процессов декарбоксилирования и дегидратации при термической деструкции гуминовых кислот.

Огромные запасы торфа, достигающие более 24 млрд т. только на территории Томской области, являются уникальной сырьевой базой для производства препаратов на основе гуминовых кислот. Гуминовые кислоты (ГК), полученные из одного вида природных ресурсов — торфа, в одних и тех же технологических и биохимических процессах не могут проявлять одинаковые свойства. Причина этого — широкое разнообразие состава и свойств исходного сырья. Снижение влияния данных факторов, как правило, решают путем модификации самих ГК методами химической, электрохимической, механической, механохимической и температурной обработки [1, 2]. С другой стороны, опираясь на поисковые исследования [3], предварительная термообработка торфа до 250 °С в среде собственных газов разложения может также являться средством регулирования состава и свойств ГК.

В данной работе были исследованы ГК торфов Томской области верхового, переходного, низинного типов разной степени разложения (R) от 5 до 55 %.

Термообработку торфа проводили согласно методике [4]. ГК получали из исходных ($\text{ГК}_{\text{исх}}$) и термообработанных до 250 °С (ГК_{250}) торфов по методике Инсторфа [5]. Для исследования состава ГК использовали методы элементного анализа, функционального анализа [6], метод кислотного гидролиза (обработка ГК 4 и 20 % раствором HCl) [7]. ЭПР-спектроскопическое исследование ГК выполнено совместно с Институтом проблем исполь-

зования природных ресурсов и экологии АН Беларуси на радиоспектрометре РЭ-1301 [8].

Для определения изменения термостойкости и характеристических параметров кинетических кривых процессов термической деструкции гуминовых кислот исходных и термообработанных торфов было проведено их исследование комплексом методов термического анализа в атмосферах азота, гелия и окислительной [9].

Экспериментальные кинетические исследования процессов образования диоксида углерода и пирогенетической воды при термической деструкции ГК проводили на автоматизированной проточной кинетической установке, разработанной [10].

Данные термического декарбоксилирования и дегидратации были обработаны для дальнейшего исследования процессов с помощью метода интегральных преобразований [11]. С помощью данного метода можно свести механизм сложного процесса образования газообразных продуктов термической деструкции к группе независимых реакций первого порядка. Процессы образования CO_2 и H_2O при низкотемпературной деструкции до 500 °С могут быть описаны уравнением:

$$W(t) = \sum_{i=1}^m C_i U(k_{0i}, E_i, n_i, T_s(t)), \quad (*)$$

где $W(t)$ — скорость суммарного процесса; C_i — коэффициент, показывающий вклад каждой i -ой реакции в суммарный процесс; U — скорость индиви-